

10/808,395  
February 14, 2004  
July 2, 2004

日本国特許 *McDermott Will & Emery LLP*  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日      2004年  2月19日  
Date of Application:

出願番号      特願2004-043598  
Application Number:

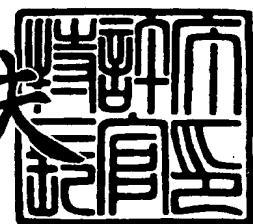
[ST. 10/C] :      [JP2004-043598]

出願人      三洋電機株式会社  
Applicant(s):

2004年 4月19日

特許長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** NPA1030089  
**【提出日】** 平成16年 2月19日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【国際特許分類】** H05B 33/00  
                   G09G 3/30  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
**【氏名】** 矢野 瞳  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
**【氏名】** 高谷 和宏  
**【発明者】**  
**【住所又は居所】** 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内  
**【氏名】** 木本 衛  
**【特許出願人】**  
**【識別番号】** 000001889  
**【氏名又は名称】** 三洋電機株式会社  
**【代理人】**  
**【識別番号】** 100098305  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 福島 祥人  
**【電話番号】** 06-6330-5625  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
**【出願番号】** 特願2003- 91398  
**【出願日】** 平成15年 3月28日  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 032920  
**【納付金額】** 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
**【物件名】** 特許請求の範囲 1  
**【物件名】** 明細書 1  
**【物件名】** 図面 1  
**【物件名】** 要約書 1  
**【包括委任状番号】** 0006012

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、前記窒化ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

**【請求項 2】**

陽極は、前記基体および前記窒化ニオブ層よりなることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 3】**

前記誘電体層は窒素を含有しないことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 4】**

前記窒化ニオブ層が実質的に  $N_{b_2}N$  からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 5】**

前記基体、前記窒化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.2 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 6】**

前記基体、前記窒化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.08 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 7】**

窒化ニオブからなる陽極を備え、

前記陽極表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

**【請求項 8】**

前記窒化ニオブは、 $N_bN_x$  からなり、前記 X が 0.05 以上 1 以下であることを特徴とする請求項 7 記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 9】**

前記窒化ニオブは、 $N_bN_x$  からなり、前記 X が 0.05 以上 0.75 以下であることを特徴とする請求項 7 または 8 記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 10】**

前記陽極は、窒素の組成比が異なる複数種類の窒化ニオブの混合物からなることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

**【請求項 11】**

ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、前記誘電体層が形成された前記基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより前記基体と前記誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

**【請求項 12】**

前記熱処理の温度は 300°C 以上 920°C 以下であることを特徴とする請求項 11 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

**【請求項 13】**

前記熱処理の温度は 300°C 以上 800°C 以下であることを特徴とする請求項 11 または 12 記載の固体電解コンデンサの製造方法。

**【請求項 14】**

窒化ニオブからなる陽極の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を前記陽極の表面に形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体電解コンデンサおよびその製造方法

【技術分野】

**【0001】**

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

**【0002】**

ニオブは従来の固体電解コンデンサの材料であるタンタルに比べて誘電率が約1.8倍大きいことから、次世代の高容量固体電解コンデンサの材料として注目されている。

**【0003】**

しかしながら、固体電解コンデンサは、リフロー工程において高熱に晒された場合、酸化ニオブからなる誘電体層中の酸素の一部が陽極に拡散して、誘電体層の厚みが減少する。その結果、誘電体層中で漏れ電流が生じ易くなる。

**【0004】**

固体電解コンデンサの実装時のリフロー工程において酸素拡散による静電容量の変化を抑制するために誘電体であるニオブ酸化物層中にニオブ窒化物領域を形成した固体電解コンデンサが提案されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平11-329902号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

**【0005】**

しかしながら、上記のように窒化物が形成された従来の固体電解コンデンサにおいても、漏れ電流を十分に低減することができない。

**【0006】**

本発明の目的は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

**【0007】**

第1の発明に係る固体電解コンデンサは、表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、窒素ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたものである。

**【0008】**

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が存在する。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

**【0009】**

陽極は、基体および窒化ニオブ層よりもよい。誘電体層は窒素を含有しないことが好ましい。この場合、誘電体層の酸化物の領域と窒化ニオブ層の窒化物の領域とが明確に分離している。それにより、窒化ニオブ層が緻密で均一に形成され、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを窒化ニオブ層により確実に阻止することができる。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流がさらに低減される。

**【0010】**

窒化ニオブ層が実質的にNb<sub>2</sub>Nからなることが好ましい。この場合、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することが窒化ニオブ層中のNb<sub>2</sub>Nにより確実に阻止される。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流が十分に低減されると思われる。

**【0011】**

基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.2重量%以下であることが好ましい。この場合、窒化ニオブ層中にNb<sub>2</sub>Nが緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に低減される。

#### 【0012】

中でも、基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.08重量%以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中にNb<sub>2</sub>Nがより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

#### 【0013】

第2の発明に係る固体電解コンデンサは、窒化ニオブからなる陽極を備え、陽極表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたものである。

#### 【0014】

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、陽極が窒化ニオブからなる。窒化ニオブは、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

#### 【0015】

窒化ニオブはNb<sub>X</sub>からなり、Xが0.05以上1以下であることが好ましい。Xが0.05未満の場合、その窒化ニオブの組成が、金属ニオブの組成に近くなるため実装工程で加熱された場合、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止できない。一方、Xが1を越えるニオブの窒化物はない。したがって、Xが0.05以上であることにより、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。

#### 【0016】

窒化ニオブは、Nb<sub>X</sub>からなり、Xが0.05以上0.75以下であることがより好ましい。この場合、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することをより確実に阻止することができる。それにより、一層漏れ電流が抑制できる。なお、Xの値は処理時間により変化させることができる。

#### 【0017】

陽極は、窒素の組成比が異なる複数種類の窒化ニオブの混合物からなってもよい。この場合にも、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを確実に阻止することができる。

#### 【0018】

第3の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、誘電体層が形成された基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより基体と誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化するものである。

#### 【0019】

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が形成される。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

#### 【0020】

熱処理の温度は300℃以上920℃以下であることが好ましい。この場合、窒化ニオブ層中にNb<sub>2</sub>Nが緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に低減される。

#### 【0021】

中でも、熱処理の温度は300℃以上800℃以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中にNb<sub>2</sub>Nがより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

#### 【0022】

第4の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、窒化ニオブからなる陽極の表面を

酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を陽極の表面に形成するものである。

**【0023】**

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、窒化ニオブからなる陽極の表面を酸化させることにより陽極の表面に誘電体層が形成される。

**【0024】**

窒化ニオブは化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、誘電体層の一部の酸素が陽極に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

**【発明の効果】**

**【0025】**

本発明によれば、誘電体層の一部の酸素が拡散することを阻止でき、誘電体層の厚み減少を防止できるので、固体電解コンデンサの漏れ電流を低減することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0026】**

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

**【0027】**

(第1の実施の形態)

図1は本発明の第1の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

**【0028】**

図1に示すように、固体電解コンデンサ100においては、陽極1の表面に、誘電体層2、導電性高分子層3、カーボン層4および銀ペイント層5が順に形成されている。陽極1は、ニオブからなる基体(以下、ニオブ基体と呼ぶ。)1aおよびNb<sub>2</sub>Nからなる窒化物層1bにより形成される。

**【0029】**

銀ペイント層5には、導電性接着剤6を介して陰極端子8が接続され、ニオブ基体1aに陽極端子7が接続されている。陽極端子7および陰極端子8の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9が形成されている。

**【0030】**

ニオブ基体1aは、ニオブ粒子の多孔質焼結体からなる。ニオブ粒子の多孔質焼結体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。誘電体層2は絶縁性の高い酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)からなる。

**【0031】**

導電性高分子層3は、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子からなる。なお、本実施の形態では、電解質として導電性高分子層3を用いているが、これに限定されず、電解質として二酸化マンガン等の他の材料を用いてもよい。カーボン層4はカーボンペーストからなり、銀ペイント層5は、銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することによる銀ペーストからなる。

**【0032】**

次に、本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサ100の製造方法について説明する。

**【0033】**

まず、ニオブ粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなるニオブ基体1aを形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

**【0034】**

次に、ニオブ基体1aをリン酸水溶液中で酸化させることにより、ニオブ基体1aの表面に酸化ニオブ(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)からなる誘電体層2を形成する。

**【0035】**

次いで、誘電体層2が形成されたニオブ基体1aを窒素雰囲気中で加熱する。それによ

り、誘電体層2が還元され、ニオブ基体1a内に窒素が拡散される。その結果、ニオブ基体1aの表面に窒化ニオブ層1bが形成される。その後、窒化ニオブ層1bが形成されたニオブ基体1aをリン酸水溶液中で再び酸化させる。

#### 【0036】

続いて、電解重合または気相重合等の方法によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる導電性高分子層3で誘電体層2の表面を被覆する。この場合、導電性高分子層3が多孔質焼結体の表面の誘電体層2の隙間を埋めるように誘電体層2の表面に形成される。

#### 【0037】

その後、導電性高分子層3上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層3上にカーボン層4を形成する。さらに、カーボン層4上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層4上に銀ペイント層5を形成する。銀ペイント層5に導電性接着剤6を介して陰極端子8を接続する。また、ニオブ基体1aに陽極端子7を接続する。

#### 【0038】

その後、陽極端子7および陰極端子8の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9を形成する。以上的方法により、固体電解コンデンサ100が作製される。

#### 【0039】

第1の実施の形態の固体電解コンデンサ100においては、ニオブ基体1aと誘電体層2との間に窒化ニオブ層1bが形成される。窒化ニオブ層1bは、化学的に安定しておりかつ耐熱性に優れているため、リフロー工程等の熱処理においても、誘電体層2の一部の酸素がニオブ基体1aに拡散することを阻止することができる。したがって、誘電体層2の厚みが減少せず、漏れ電流が低減される。

#### 【0040】

なお、本実施の形態では、固体電解コンデンサのニオブ基体1aとして、ニオブの多孔質焼結体を用いたが、これに限定されるものではなく、例えば、ニオブ箔を用いてもよい。

#### 【0041】

##### (第2の実施の形態)

図2は第2の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

#### 【0042】

図2に示す固体電解コンデンサ100aが図1に示す固体電解コンデンサ100と異なるのは以下の点である。陽極1は、窒化ニオブにより形成される。陽極1の表面に酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )からなる誘電体層2を形成する。

#### 【0043】

次に、第2の実施の形態に係る固体電解コンデンサ100aの製造方法について説明する。

#### 【0044】

まず、ニオブ粒子の粉体を窒素雰囲気中で加熱する。その加熱したニオブ粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなる陽極1を形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

#### 【0045】

次に、陽極1をリン酸水溶液中で酸化させることにより、陽極1の表面に酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )からなる誘電体層2を形成する。

#### 【0046】

続いて、電解重合または気相重合等の方法によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる導電性高分子層3で誘電体層2の表面を被覆する。この場合、導電性高分子層3が多孔質焼結体の表面の誘電体層2の隙間を埋めるように誘電体層2の表面に形成される。

#### 【0047】

その後、導電性高分子層3上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層3上にカーボン層4を形成する。さらに、カーボン層4上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層4上に銀ペイント層5を形成する。銀ペイント層5に導電性接着剤6を介して陰極端子8を接続する。また、陽極1に陽極端子7を接続する。

#### 【0048】

その後、陽極端子7および陰極端子8の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9を形成する。以上的方法により、固体電解コンデンサ100aが作製される。

#### 【0049】

第2の実施の形態の固体電解コンデンサ100aにおいては、陽極1が窒化ニオブである。窒化ニオブは、化学的に安定しておりかつ耐熱性に優れているため、リフロー工程等の熱処理においても、誘電体層2の一部の酸素が陽極1に拡散することを阻止することができる。したがって、誘電体層2の厚みが減少せず、漏れ電流が低減される。

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下の実施例1～15においては、上記第1の実施の形態に基づいて固体電解コンデンサを作製し、評価を行い、実施例16～26においては、上記第2の実施の形態に基づいて固体電解コンデンサを作製し、評価を行った。

#### 【0051】

##### (実施例1)

実施例1では、次の方法で図3に示す固体電解コンデンサを作製した。

#### 【0052】

##### (酸化ステップ1)

まず、ニオブ基体1aとして厚さ0.1mmのニオブ箔を用いた。そのニオブ基体1aを60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液中において45Vの定電圧で30分間酸化させ、ニオブ基体1aの表面に酸化ニオブからなる誘電体層2を形成した。

#### 【0053】

##### (窒化ステップ)

次に、誘電体層2が形成されたニオブ基体1aを0.1気圧の窒素雰囲気で600℃に保持した電気炉中に5分間放置した。それにより、ニオブ基体1aと誘電体層2との間に窒化ニオブ層1bが形成される。

#### 【0054】

##### (酸化ステップ2)

続いて、ニオブ基体1aを60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液中で再び酸化させた。このようにして、実施例1のコンデンサを作製した。

#### 【0055】

##### (比較例1)

比較例1では、実施例1で用いたニオブ基体1aと同一の厚さ0.1mmのニオブ箔からなるニオブ基体を用い、実施例1の酸化ステップ1のみを行った。このようにして、比較例1のコンデンサを作製した。すなわち、比較例1のコンデンサは、窒化ニオブ層を有さない。

#### 【0056】

##### (比較例2)

比較例2では、次の方法でコンデンサを作製した。

#### 【0057】

##### (窒化ステップ)

実施例1で用いたニオブ基体1aと同一の厚さ0.1mmのニオブ箔からなるニオブ基体を窒素雰囲気中で600℃の温度で5分間熱処理し、ニオブ基体の表面に窒化ニオブ層を形成した。

#### 【0058】

## (酸化ステップ)

次に、そのニオブ基体を60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液中において45Vの定電圧で30分間酸化させ、ニオブ基体の表面に酸化ニオブからなる誘電体層を形成した。このようにして、比較例2のコンデンサを作製した。

## 【0059】

この方法によると、酸化ニオブからなる誘電体層中に窒化ニオブが形成されるとされている（特許文献1参照）。

## 【0060】

## (評価)

まず、実施例1のコンデンサの窒素の濃度を熱伝導度法（JIS G 1201）により定量分析した。その結果、実施例1のコンデンサには、0.02重量%の窒素が含有されていた。

## 【0061】

続いて、粉末X線回折を用いて実施例1のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよびNb<sub>2</sub>Nの回折パターンが認められた。また、同様にして比較例2のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよびNb<sub>2</sub>Nの回折パターンが認められた。

## 【0062】

次に、実施例1および比較例1、2のコンデンサについて、ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）にてニオブ、酸素および窒素の分布状態を確認し、漏れ電流を測定した。

## 【0063】

図4、図5および図6はそれぞれ実施例1、比較例1および比較例2のコンデンサについてのESCAによる測定結果を示す図である。図4、図5および図6において、縦軸はコンデンサ中の元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。スパッタ時間は、コンデンサの厚み方向の位置に対応する。

## 【0064】

図4に示すように、実施例1のコンデンサの誘電体層2は、酸素およびニオブを含有し、窒素を含有しない。一方、窒化ニオブ層1bは、ニオブおよび窒素を含有し、酸素を含有しない。このように、実施例1のコンデンサでは、酸化ニオブからなる誘電体層2と窒化ニオブ層1bとが明確に分離されている。

## 【0065】

図5に示すように、比較例1のコンデンサの誘電体層は、酸素およびニオブを含有し、窒化ニオブ層は存在していない。すなわち、誘電体層がニオブ基体の表面に直接形成されている。

## 【0066】

図6に示すように、比較例2のコンデンサの誘電体層は、酸素、窒素およびニオブを含有している。表面から内側に酸素の含有量が減少し、窒素の含有量が増加する。すなわち、比較例2のコンデンサでは、酸素と窒素とが共存する領域が存在し、酸化ニオブと窒化ニオブとが混在している。

## 【0067】

次に、実施例1および比較例1、2のコンデンサの熱処理後の漏れ電流を測定した。図7は、実施例1のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

## 【0068】

まず、実施例1のコンデンサを300℃で30分間熱処理を施した。

## 【0069】

続いて、図7に示すように、容器42中に60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液40を貯え、そのリン酸水溶液40中に熱処理を施した実施例1のコンデンサを浸漬した。この状態で10Vの定電圧を印加し、20秒後の漏れ電流を測定した。

## 【0070】

比較例1、2のコンデンサについても、同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を測定した

。それらの測定結果を表1に示す。なお、表1においては、実施例1および比較例1，2のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例1の測定結果を100として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

### 【0071】

【表1】

	漏れ電流
実施例1	100
比較例1	1000
比較例2	600

### 【0072】

表1に示すように、比較例1のコンデンサは、実施例1のコンデンサの10倍の漏れ電流を生じる。また、比較例2のコンデンサは、実施例1のコンデンサの6倍の漏れ電流を生じる。以上のことから、実施例1のコンデンサでは、ニオブ基体1aと誘電体層2との間に形成された窒化ニオブ層1bにより漏れ電流が低減されることがわかる。

### 【0073】

(実施例2～15)

次に、実施例2～15においては、窒素の含有量と漏れ電流との相関性についての検証を行った。

### 【0074】

ここで、実施例2～15においては、実施例1のコンデンサの作製工程における窒化ステップの処理温度を120℃～1000℃まで変化させ、コンデンサを作製した。実施例2～15における窒化ステップの処理温度は、それぞれ、120℃、200℃、250℃、300℃、600℃、700℃、800℃、850℃、870℃、900℃、920℃、940℃、970℃および1000℃である。他の作製条件は実施例1と同様である。なお、実施例6のコンデンサは、実施例1で作製したコンデンサと同じである。

### 【0075】

(評価)

実施例2～15のコンデンサについて窒素含有量、漏れ電流および粉末X線回折により同定された化合物を表2に表す。

### 【0076】

なお、表2においても、表1と同様に、実施例2～15のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例1のコンデンサの漏れ電流の測定結果を100として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

### 【0077】

【表2】

	漏れ電流	処理温度(°C)	窒素含有量(重量%)	同定された化合物
実施例2	450	120	0.0005	Nb
実施例3	350	200	0.00075	Nb
実施例4	300	250	0.00085	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例5	120	300	0.001	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例6	100	600	0.02	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例7	105	700	0.05	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例8	110	800	0.08	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例9	170	850	0.09	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例10	180	870	0.12	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例11	195	900	0.17	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例12	200	920	0.20	Nb、Nb <sub>2</sub> N
実施例13	400	940	0.22	Nb、Nb <sub>2</sub> N、NbN
実施例14	450	970	0.25	Nb、Nb <sub>2</sub> N、NbN
実施例15	550	1000	0.45	Nb、Nb <sub>2</sub> N、NbN

## 【0078】

表2に示すように、処理温度の上昇に伴って窒素含有量が増加している。したがって、処理温度を調整することにより窒素含有量を制御することができる。

## 【0079】

窒素含有量が0.001重量%から0.20重量%の範囲で漏れ電流が十分に減少している。また、窒素含有量が0.001重量%から0.08重量%の範囲で漏れ電流が著しく減少している。

## 【0080】

したがって、窒素含有量が0.001重量%以上0.20重量%以下であることが好ましく、窒素含有量が0.001重量%以上0.08重量%以下であることがより好ましい。また、処理温度は、300°C以上920°C以下であることが好ましく、処理温度は、300°C以上800°C以下であることがより好ましい。

## 【0081】

また、窒素含有量が0.00085重量%から0.20重量%の範囲では、NbおよびNb<sub>2</sub>Nが検出された。一方、窒素含有量が0.22重量%以上の場合には、Nb、Nb<sub>2</sub>NおよびNbNが検出された。

## 【0082】

したがって、窒化ニオブ層1bがNb<sub>2</sub>Nからなる場合に漏れ電流が低減され、窒化ニオブ層1bがNbNを含む場合には、漏れ電流の低減効果が小さいことがわかる。これは、Nb<sub>2</sub>NがNbNに比べて耐熱性に優れるため、誘電体層2中の酸素がニオブ基体1aに拡散することを十分に阻止することができるためであると推察される。

## 【0083】

(実施例16)

次に、実施例16では、次の方法で図2に示した固体電解コンデンサを作製した。

## 【0084】

(ニオブ粉末の作製ステップ)

まず、平均粒径1μmのニオブ粉末を0.1気圧の窒素雰囲気中において1000°Cで1時間熱処理した。

## 【0085】

## (窒化ニオブの作製ステップ)

次に、熱処理されたニオブ粉末を焼結させることにより窒化ニオブからなる陽極1を形成した。

## 【0086】

## (酸化ステップ)

続いて、陽極1を60°Cに保持した0.5重量%のリン酸水溶液中において10Vの定電圧で10時間酸化させ、陽極1の表面に酸化ニオブからなる誘電体層2を形成した。

## 【0087】

## (固体電解コンデンサの作製ステップ)

次に、電解重合によりポリピロールからなる導電性高分子層3を誘電体層2の表面に被膜した。この場合、導電性高分子層3が多孔質焼結体の表面の誘電体層2の隙間を埋めるように誘電体層2の表面に形成された。その後、導電性高分子層3上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層3上にカーボン層4を形成した。さらに、カーボン層4上に銀ペーストを塗布し、乾燥させることにより銀ペイント層5を形成した。銀ペイント層5に導電性接着剤6を介して陰極端子8を接続した。また、陽極1に陽極端子7を接続する。以上の方により図2の固体電解コンデンサ100aを作製した。

## 【0088】

## (比較例3)

比較例3では、次の方法で固体電解コンデンサを作製した。

## 【0089】

比較例3では、平均粒径1μmのニオブ粉末を窒素雰囲気中の熱処理を行わずに焼結させることにより陽極を形成した。その後、実施例16と同様に酸化ステップおよび固体電解コンデンサの作製ステップを行い、固体電解コンデンサを作製した。

## 【0090】

## (比較例4)

比較例4では、次の方法で固体電解コンデンサを作製した。

## 【0091】

比較例4では、平均粒径1μmのニオブ粉末を窒素雰囲気中の熱処理を行わずに焼結させることにより陽極を形成した。その後、陽極を300°Cで窒素圧力300Torrの雰囲気下に5分間保持し、実施例16と同様に酸化ステップおよび固体電解コンデンサの作製ステップを行い、固体電解コンデンサを作製した。

## 【0092】

## (評価)

まず、実施例16において熱処理されたニオブ粉末の熱処理前後の重量変化から生成物の組成比を算出する。窒素含有量は、熱処理前後のニオブ粉末の重量変化量に相当する。また、生成物の組成比は、熱処理前のニオブ粉末の重量をニオブの原子量で除算したものと、窒素含有量を窒素の原子量で除算したものとの比によって表される。

## 【0093】

$$\text{窒素含有量} = \text{熱処理後のニオブ粉末の重量} - \text{熱処理前のニオブ粉末の重量} \dots (1)$$

## 【0094】

$$\text{生成物の組成比} = (\text{熱処理前のニオブ粉末の重量} \div \text{ニオブの原子量}) : (\text{窒素含有量} \div \text{窒素の原子量}) \dots (2)$$

## 【0095】

上式(1)および(2)より実施例16における熱処理されたニオブ粉末(NbNx)の組成比Xは、X=0.2であった。

## 【0096】

また、ニオブ粉末の粒子断面を電子エネルギー損失分光法(ELS法)により分析した結果、粒子内部に均一に窒素が分布していることが確認された。

## 【0097】

また、比較例4におけるニオブ粉末の粒子断面を電子エネルギー損失分光法（EELS法）により分析した結果、粒子表面にのみ窒素が分布していることが確認された。

#### 【0098】

続いて、実施例16、比較例3および比較例4の固体電解コンデンサについて、熱処理後の漏れ電流を測定した。それらの測定結果を表3に示す。なお、漏れ電流としては、実施例16、比較例3および比較例4の固体電解コンデンサを10分間250℃で熱処理した後、5Vの電圧を印加して20秒後の電流を測定した。なお、比較例3の漏れ電流の測定結果を100として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

#### 【0099】

【表3】

	漏れ電流
実施例16	50
実施例3	100
比較例4	90

#### 【0100】

表3に示すように、比較例3の固体電解コンデンサでは、実施例16の固体電解コンデンサの2倍の漏れ電流を生じた。また、比較例4の固体電解コンデンサでは、実施例16の固体電解コンデンサの1.8倍の漏れ電流を生じた。

#### 【0101】

以上のことから、陽極1として窒化ニオブを用いた実施例16の固体電解コンデンサでは、誘電体層2の一部の酸素が陽極1に拡散することが阻止され、酸素の拡散による誘電体層2の厚みの減少が防止されたことがわかる。

#### 【0102】

(実施例17～25)

次に、実施例17～25においては、実施例16のニオブ粉末の作製ステップにおける熱処理時間を5分～4時間まで変化させ、それぞれ固体電解コンデンサを作製した。実施例17～25における熱処理時間は、それぞれ、5分間、30分間、45分間、2時間、2.5時間、3時間、3.5時間および4時間である。他の作製条件は実施例16と同様である。

#### 【0103】

(実施例26)

実施例26においては、実施例16において熱処理されたニオブ粉末と実施例20において熱処理されたニオブ粉末( $X=0.5$ )とを1:1で混合したものを用いた。その他の点は、実施例16と同様にして、固体電解コンデンサを作製した。

#### 【0104】

(評価)

実施例17～25において熱処理されたニオブ粉末( $Nb_{Nx}$ )の組成比Xは、それぞれ0.025、0.05、0.1、0.2、0.50、0.65、0.75、0.9および1であった。

#### 【0105】

また、実施例17～26において熱処理されたニオブ粉末( $Nb_{Nx}$ )の粒子断面を電子エネルギー損失分光法(EELS法)により分析した結果、粒子内部に均一に窒素が分布していることが確認された。

#### 【0106】

以下、実施例17～26の固体電解コンデンサについても、熱処理後の漏れ電流を測定した。それらの測定結果を表4に示す。なお、実施例1の漏れ電流の測定結果を100として規格化し、規格化した漏れ電流を示している。

#### 【0107】

【表4】

	組成比(X)の値	漏れ電流
実施例17	0.025	170
実施例18	0.05	110
実施例19	0.1	105
実施例20	0.2	100
実施例21	0.5	96
実施例22	0.65	110
実施例23	0.75	115
実施例24	0.90	150
実施例25	1.0	160
実施例26	実施例20と実施例21と を1:1で混合	98

## 【0108】

表4に示すように、ニオブ粉末(NbNx)の組成比Xが0.05～1.0のニオブ粉末を用いることにより漏れ電流を抑制することができる。また、ニオブ粉末(NbNx)の組成比Xが0.05～0.75のニオブ粉末を用いることによりさらに漏れ電流を抑制することができる。

## 【0109】

また、ニオブ粉末(NbNx)の組成比Xが0.05～1.0内の異なる複数種類の混合物を陽極1として用いた場合でも同様の効果を得ることができることがわかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0110】

本発明は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0111】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図2】第2の実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図3】実施例1のコンデンサの陽極および誘電体の断面図である。

【図4】実施例1のコンデンサについてのE S C Aによる測定結果を示す図である。

【図5】比較例1のコンデンサについてのE S C Aによる測定結果を示す図である。

【図6】比較例2のコンデンサについてのE S C Aによる測定結果を示す図である。

【図7】実施例1のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

## 【符号の説明】

## 【0112】

1 陽極

1 a ニオブ基体

1 b 硝化ニオブ層

2 誘電体層

3 導電性高分子層

4 カーボン層

5 銀ペイント層

6 導電性接着剤

7 陽極端子

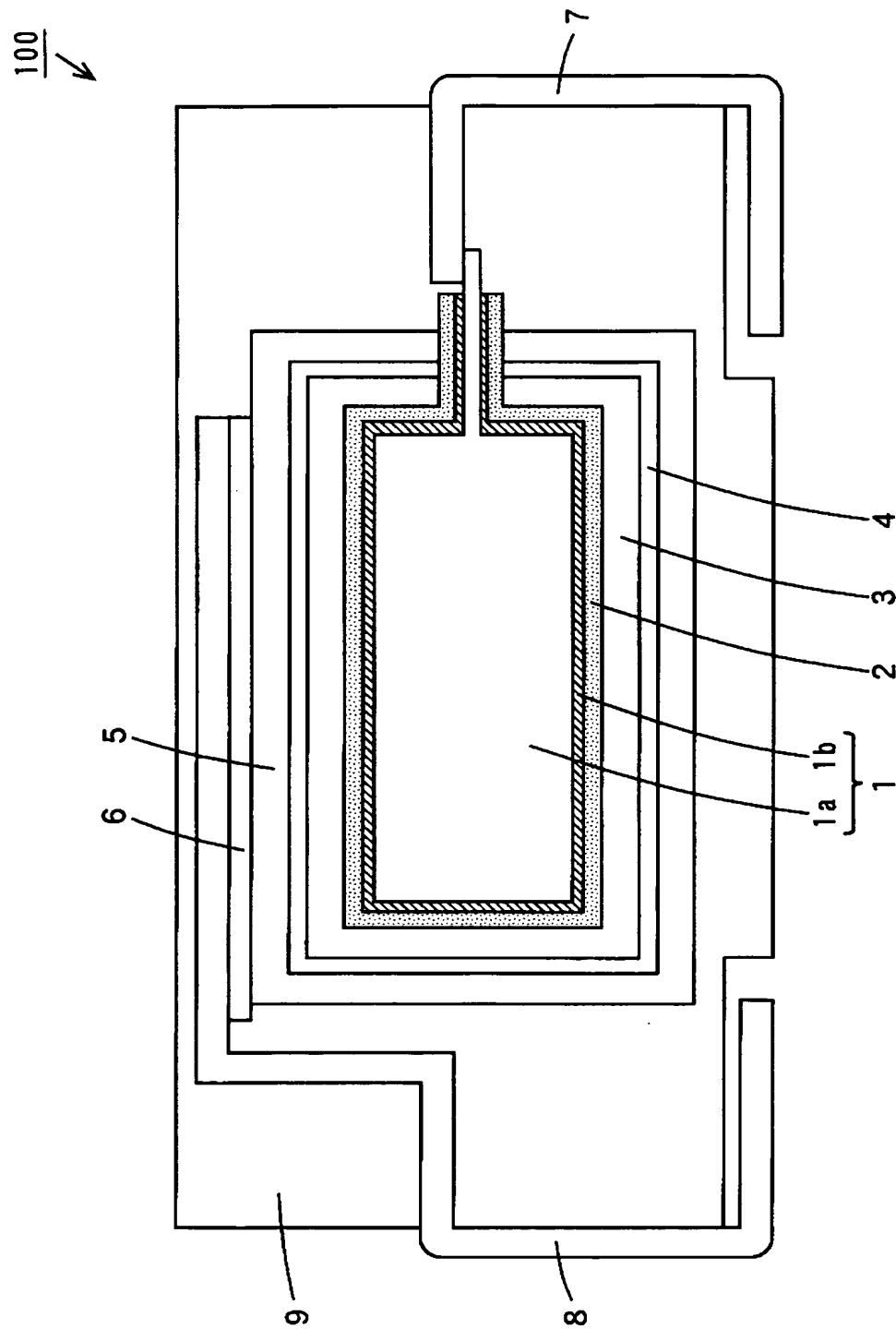
8 陰極端子

9 モールド外装樹脂

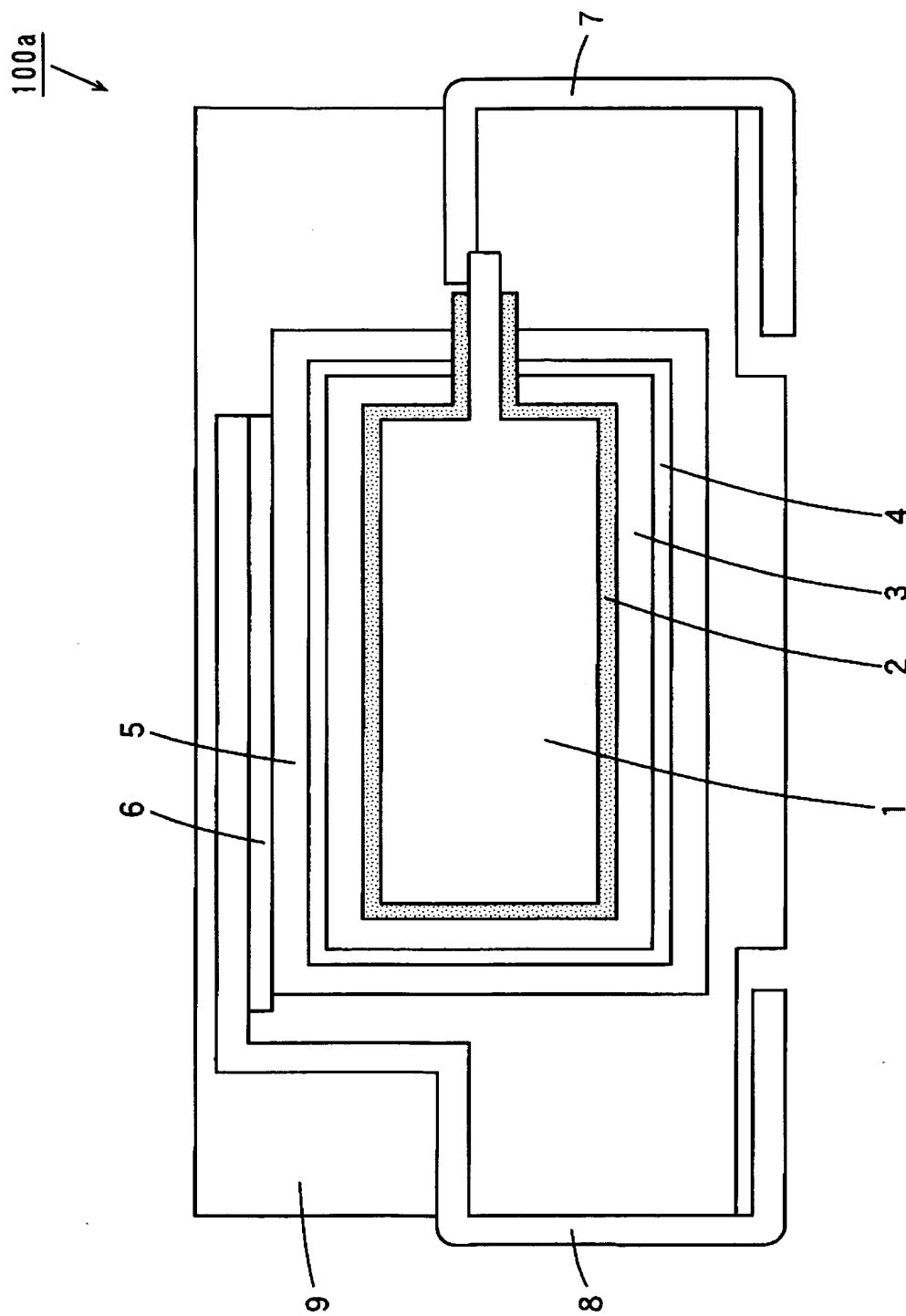
40 リン酸水溶液

42 容器

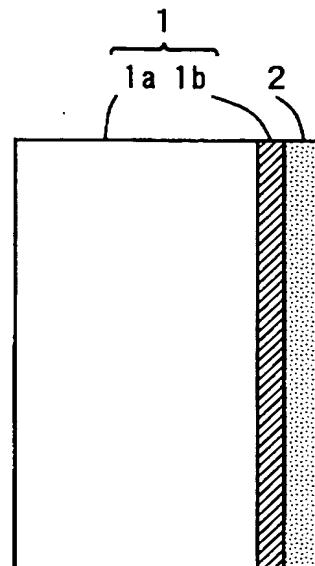
100 固体電解コンデンサ

【書類名】 図面  
【図 1】

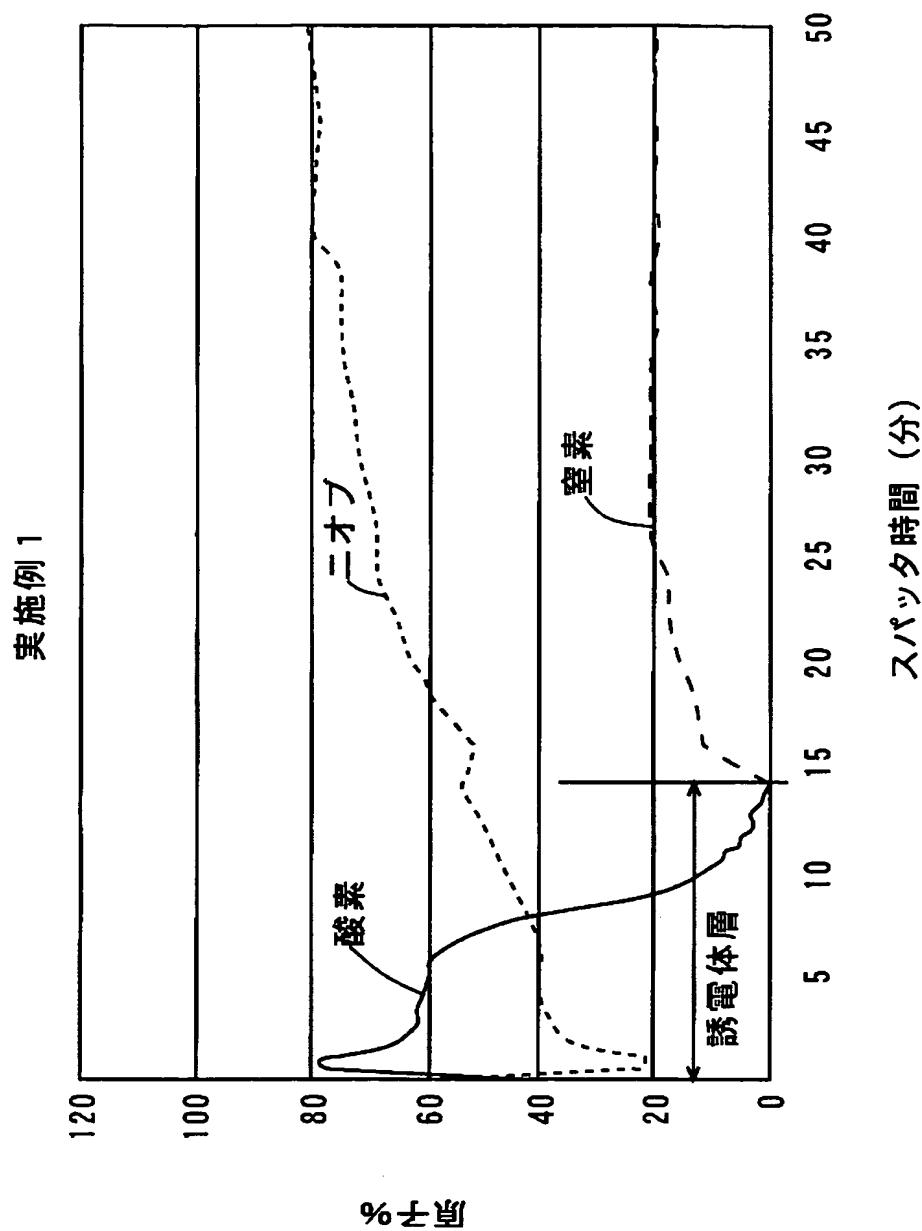
【図2】



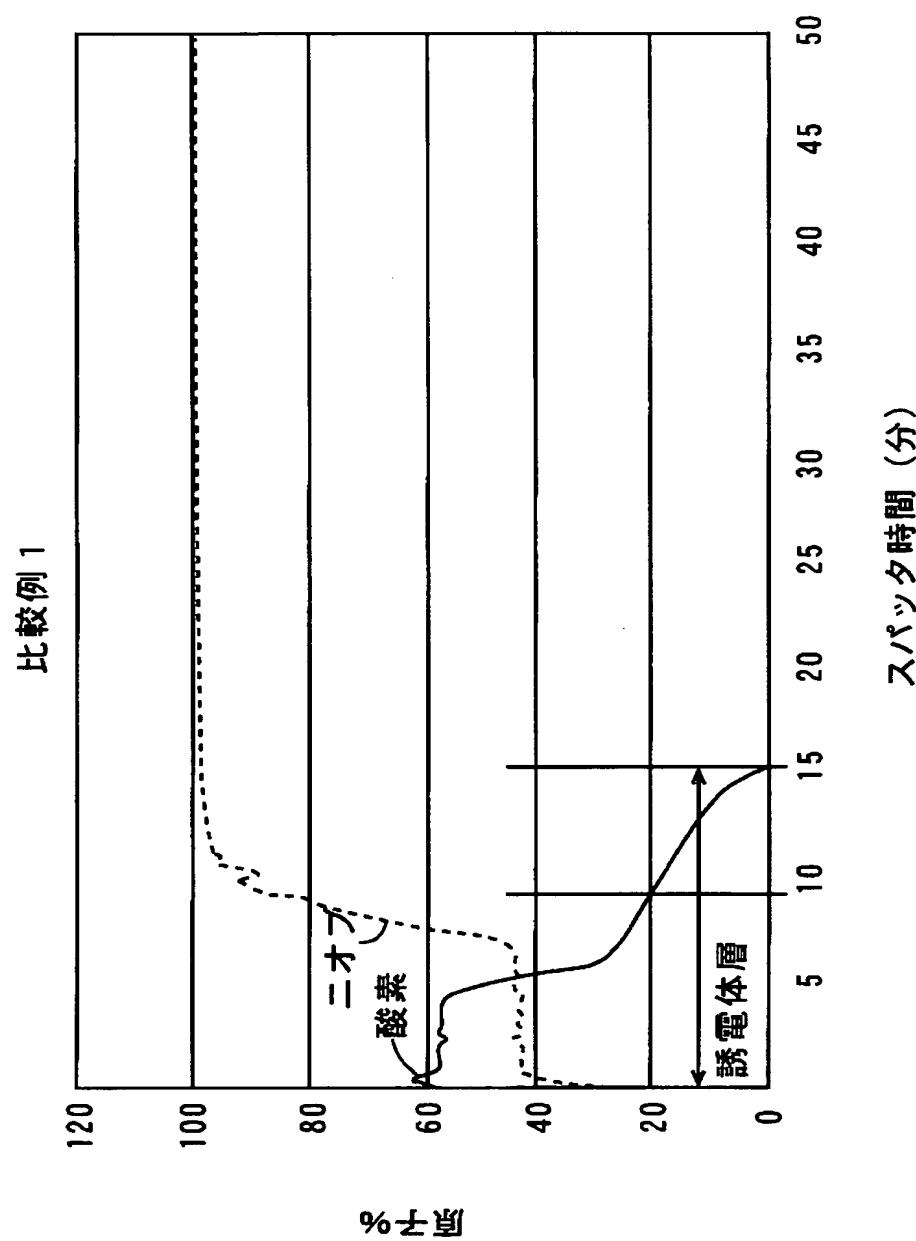
【図3】



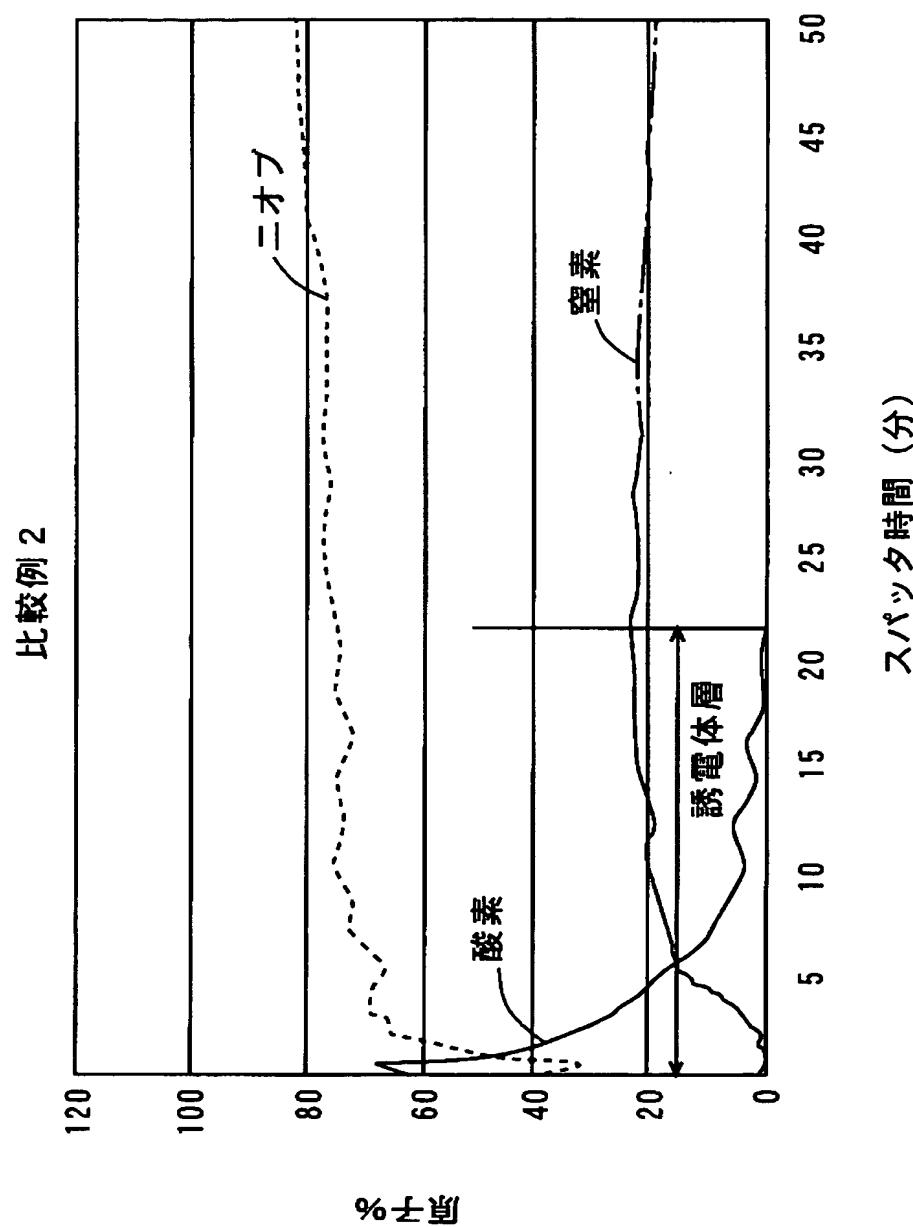
【図4】



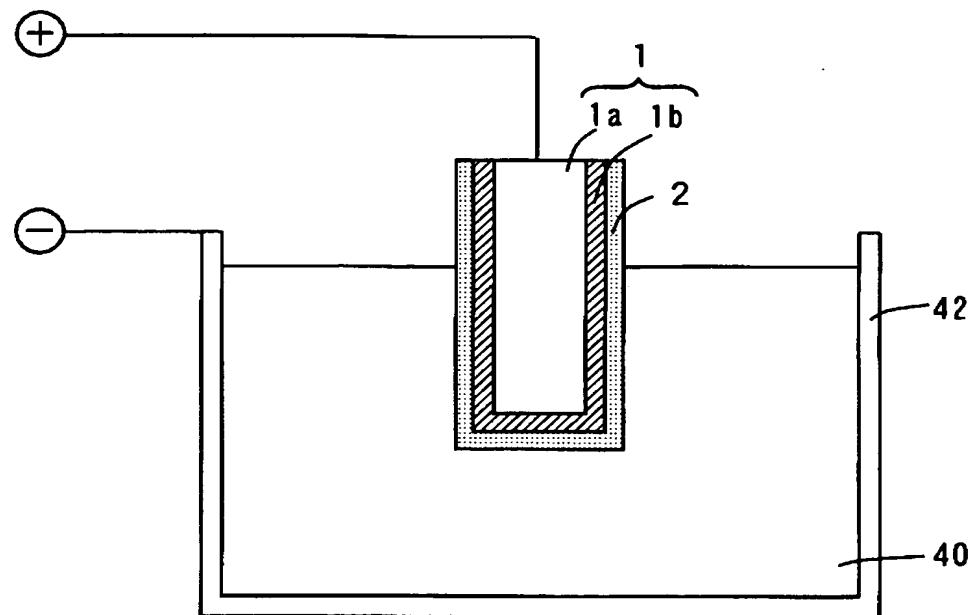
【図 5】



【図6】



【図7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 固体電解コンデンサ100は、ニオブ基体1aと窒化ニオブ層1bからなる陽極1において、窒化ニオブ層1bの表面に酸化ニオブからなる誘電体層2が形成されたものである。この固体電解コンデンサ100では、ニオブ基体1a、窒化ニオブ層1bおよび誘電体層2の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.2重量%以下であることが好ましい。また、他の固体電解コンデンサは、窒素雰囲気中において熱処理されたニオブ粉末を焼結することにより陽極を形成する。この陽極の表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成される。この固体電解コンデンサでは、ニオブ粉末(NbNx)の組成比Xが0.05以上1.0以下であることが好ましい。

【選択図】 図1

特願 2004-043598

出願人履歴情報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社